

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009686733

WPI Acc No: 1993-380287/ 199348

XRAM Acc No: C93-168784

XPX Acc No: N93-293661

**Magnetic powder used in magnetic toner for magnetic image character
recognition - comprises granular magnetite particles coated with silicon-
and/or aluminium-oxide**

Patent Assignee: TODA KOGYO CORP (TODA)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5281778	A	19931029	JP 92112079	A	19920403	199348 B
JP 3317359	B2	20020826	JP 92112079	A	19920403	200263

Priority Applications (No Type Date): JP 92112079 A 19920403

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5281778	A	10	G03G-009/08		
JP 3317359	B2	9	G03G-009/08		Previous Publ. patent JP 5281778

Abstract (Basic): JP 5281778 A

Magnetic powder comprises granular magnetite particles coated with Si oxide and/or Al oxide; and have residual magnetisation of 12-20 emu/g, Fe (2) content of 18.5-22.5 wt. % and specific surface area of 3.5-9.5 m²/g.

ADVANTAGE - Magnetic toner prepd. from the magnetic powder improves image quality and improves read-out accuracy.

In an example in 10 litres of water, 1 kg of granular magnetite powder (average particle size 0.31 micron, specific surface area 3.5 m²/g Fe(2+) content 18.2 wt. % residual magnetisation 8.5 emu/g) was dispersed. After addn. of NaOH to increase the pH to 11, 17.2g of water glass (SiO₂ content 29 wt. %) was added with agitation. Then, pH was lowered to 9 by addn. of sulphuric acid, to obtain SiO₂-coated magnetite particles. In a rotary retort, the black particles were oxidised in air at 300 deg.C for 1 hr. and then at 390 deg.C for 1.5 hours. In the same retort, the obtd. complex magnetite/haematite) particles were reduced in H₂ atmos. at 340 deg.C for 2.5 hrs. The obtd. SiO₂-coated magnetite powder had residual magnetisation of 13.5 emu/g Fe(s+) content of 21.2 wt. % and BET specific surface area of 4.1 m²/g.

Dwg.0/1

Title Terms: MAGNETIC; POWDER; MAGNETIC; TONER; MAGNETIC; IMAGE; CHARACTER;
RECOGNISE; COMPRISE; GRANULE; MAGNETITE; PARTICLE; COATING; SILICON;
ALUMINIUM; OXIDE

Derwent Class: G08; P84; S06; V02

International Patent Class (Main): G03G-009/08

International Patent Class (Additional): G03G-009/083

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1; V02-A01B

Derwent Registry Numbers: 1544-U; 1694-U

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-281778

(43) 公開日 平成5年(1993)10月29日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/08 9/083			G 0 3 G 9/08	3 9 1 3 0 1 3 7 4
審査請求 未請求 請求項の数1(全 10 頁)				

(21) 出願番号 特願平4-112079

(22) 出願日 平成4年(1992)4月3日

(71) 出願人 000166443

戸田工業株式会社

広島県広島市西区横川新町7番1号

(72) 発明者 岡野 洋司

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸

田工業株式会社創造センター内

(72) 発明者 藤岡 和夫

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸

田工業株式会社創造センター内

(72) 発明者 青木 功荘

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸

田工業株式会社創造センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気画像文字認識に用いる磁性トナー用磁性粒子粉末

(57) 【要約】

【目的】 画像品質が精密であり、且つ、正確に読み取ることができる画像を形成することが可能な磁気画像文字認識に用いる磁性トナー用磁性粒子粉末を提供する。

【構成】 残留磁化が12～20 emu/gであって、 Fe^{2+} が18.5～22.5重量%であり、且つ、粒子表面がSiの酸化物又はAlの酸化物若しくは当該両酸化物によって被覆されている比表面積が3.5～9.5 m^2/g の粒状マグネタイト粒子からなる磁気画像文字認識に用いる磁性トナー用磁性粒子粉末である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 残留磁化が $12 \sim 20 \text{ emu/g}$ であつて、 Fe^{2+} 量が $18.5 \sim 22.5$ 重量%であり、且つ、粒子表面が Si の酸化物又は Al の酸化物若しくは当該両酸化物によって被覆されている比表面積が $3.5 \sim 9.5 \text{ m}^2/\text{g}$ の粒状マグネタイト粒子からなる磁気画像文字認識に用いる磁性トナー用磁性粒子粉末。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、画像品質が精密であり、且つ、正確に読み取ることができる画像を形成することが可能である磁気画像文字認識方式に適した磁性トナー用磁性粒子粉末に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 高度な性能や新規な機能を有する材料として異種材料間における複合化が従来からさかんに行われている。その一つとして磁性粒子粉末と有機高分子とからなる複合物は、磁性トナーや磁性キャリア等の静電潜像現象剤用材料や磁気印刷用材料として既に実用化されている。

【0003】 近年、新しい応用分野として注目をあびている磁気画像文字認識 Magnetic Image Character Recognition (以下、MICRという。)方式に用いられる磁性トナーの研究、開発がさかんである。

【0004】 MICR方式は、通常の文字による画像と特殊数字や特殊文字により暗号化された画像との両者が形成された小切手等の書面から、暗号化された情報を集計、調査等の必要に応じて読取するという方式であり、特に手形交換所において小切手等の選別に広範に利用されている。従来から行われている活版や平版による印刷では、通常の文字による画像と暗号化された画像とは異なる種類のインクを用いることが必要であるだけでなく、通常の文字と暗号化された文字を同時に印刷することができないため、作業上、経済上多くの問題があった。そこで、これら問題を解決する為、近年、急速に発展しているレーザービームプリンタを用いて通常の文字による画像とともに読取りが可能である暗号化された画像とを同時に形成することができる磁性トナーが強く要求されている。

【0005】 MICR方式に用いられる磁性トナーは、上述した通り、通常の静電潜像現象剤用に用いられる磁性トナーと同様に通常の文字を形成するという機能を有することはもちろん、特殊数字や特殊文字により暗号化された画像をも精密に形成するという両方の機能を兼ね備えたものでなければならず、しかも、暗号化された画像は正確に読取ることができるものでなければならぬ。

【0006】 特に、暗号化された画像を読取るに際しては、読取りの信頼性の向上が重要であり、その為には力

ブリが少なく、画像濃度が出来るだけ高い等、画像品質が精密であることが必要であり、また、正確に読取る為には相対信号レベルが公称信号レベルとできるだけ適合していることが必要である。上記諸特性を備えた磁性トナーを得る為には、画像を形成する磁性トナーの諸特性に直接影響を及ぼす磁性粒子粉末の改良が強く要求されている。

【0007】 従来、MICR方式磁性トナーに用いられている磁性粒子粉末としては、米国特許4517268号に記載の通り、針状マグネタイト粒子粉末や商品名マビコブラック(シティーズ・サービス社製)等の粒状マグネタイト粒子が用いられている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 画像品質が精密であり、且つ、正確に読取ることができる画像を形成することが可能なMICRに用いる磁性トナー用磁性粒子粉末は現在最も要求されているところであるが、前述の針状マグネタイト粒子粉末やマビコブラック等の磁性粒子粉末によっては未だこれら諸特性を十分満たす磁性トナーは得られていない。

【0009】 そこで、本発明は、画像品質が精密であり、且つ、正確に読取ることができる画像を形成することが可能なMICRに用いる磁性トナー用磁性粒子粉末を得ることを技術的課題とする。

【0010】

【課題を解決する為の手段】 前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。即ち、本発明は、残留磁化が $12 \sim 20 \text{ emu/g}$ であつて、 Fe^{2+} 量が $18.5 \sim 22.5$ 重量%であり、且つ、粒子表面が Si の酸化物又は Al の酸化物若しくは当該両酸化物によって被覆されている比表面積が $3.5 \sim 9.5 \text{ m}^2/\text{g}$ の粒状マグネタイト粒子からなる磁気画像文字認識に用いる磁性トナー用磁性粒子粉末である。

【0011】 次に、本発明実施にあたっての諸条件について述べる。本発明に係る磁性粒子粉末は、残留磁化が $12 \sim 20 \text{ emu/g}$ である。 12 emu/g 未満の場合には、暗号化された画像を読取る際に適正な出力が得られず、文字を認識できない。 20 emu/g を越える場合には、出力が適正値をオーバーする為、文字を認識できない。読取りの信頼性を考慮すれば残留磁化 $14 \sim 18.5 \text{ emu/g}$ を有する磁性粒子粉末が好ましい。

【0012】 本発明に係る磁性粒子粉末は、 Fe^{2+} 量が $18.5 \sim 22.5$ 重量%である。 18.5 重量%未満の場合には、画像出しを行ったとき画像が赤味を帯びるため好ましくない。従来の磁性トナーと比べて画像濃度が十分でより鮮明な黒色度の高い画像を得る為には、 Fe^{2+} 量の上限值は 22.5 重量%で十分である。画像濃度の鮮明さを考慮すれば $19 \sim 22$ 重量%が好ましい。

【0013】 本発明に係る磁性粒子粉末は、粒子表面が Si の酸化物又は Al の酸化物若しくは当該両酸化物に

3

よって被覆されている。粒子表面がこれら被覆物によって被覆されていない場合には、粒状マグネタイト粒子の樹脂への分散性が劣ることに起因して画像濃度が低下し、かぶりが増加する。

【0014】画像濃度及びかぶりを考慮すれば、被覆物の量は、粒状マグネタイト粒子に対し Al_2O_3 又は SiO_2 換算で0.1~2.0重量%が好ましい。

【0015】本発明に係る磁性粒子粉末の比表面積は $3.5 \sim 9.5 m^2/g$ である。望ましくは $4.5 \sim 8.5 m^2/g$ である。 $3.5 m^2/g$ 未満の場合には、粒状マグネタイト粒子の樹脂への分散性が低下し、かぶりが増加する。 $9.5 m^2/g$ を越える場合には、トナーの帯電性が劣化し画像濃度が低下する。

【0016】本発明における磁性粒子粉末は、粒状マグネタイト粒子粉末であり、六面体、八面体、多面体、球状等いずれの形態の粒子でもよい。

【0017】本発明における残留磁化が $12 \sim 20 emu/g$ であって、 Fe^{2+} が18.5~22.5重量%であり、且つ、粒子表面が Si の酸化物又は Al の酸化物若しくは当該両酸化物によって被覆されている比表面積が $3.5 \sim 9.5 m^2/g$ の粒状マグネタイト粒子粉末は、 Fe^{2+} を含む水溶液中から合成された粒状マグネタイト粒子の粒子表面が Al 化合物又は Si 化合物若しくは当該両化合物によって被覆されている粒子を酸化性雰囲気中 $350^\circ C$ 以上 $700^\circ C$ 未満の温度範囲で加熱酸化するか、又は必要により、当該加熱酸化に先立ってあらかじめ $200^\circ C$ 以上 $350^\circ C$ 未満の温度範囲で加熱酸化した後 $350^\circ C$ 以上 $700^\circ C$ 未満の温度範囲で加熱酸化して前記化合物の酸化物が粒子表面に被覆されている粒状マグヘマイト・ヘマタイト複合粒子を得、該粒状マグヘマイト・ヘマタイト複合粒子を還元性雰囲気中 $250 \sim 500^\circ C$ の温度範囲で加熱還元することにより得ることができる。

【0018】上記製造法において水溶液中から合成された粒状マグネタイト粒子は、湿式法により得られた平均粒子径が $4 \sim 10 \mu m$ の六面体、八面体、多面体、球状等各種形状を呈する粒状マグネタイト粒子が用いられる。

【0019】尚、湿式法には、硫酸第一鉄等の第一鉄塩水溶液と水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ性水溶液とを混合して得られた $Fe(OH)_2$ 又は $FeCO_3$ 等の Fe 含有沈澱物を含む水溶液に $60 \sim 100^\circ C$ の温度範囲において酸化性ガスを通気して黒色沈澱物を生成させ、次いで、酸根等を水洗除去した後、変色させない様に乾燥する方法、硫酸第一鉄等の第一鉄塩水溶液と硫酸第二鉄等の第二鉄塩水溶液を用い、 $Fe^{2+} : Fe^{3+}$ が1:2となる混合鉄水溶液を調整し、該混合鉄水溶液中に $NaOH$ 等のアルカリ性水溶液を1当量以上添加して $50 \sim 100^\circ C$ の温度範囲で加熱混合して黒色沈澱物を生成させ、次いで、酸根等を水洗除去した後、

4

変色させない様に乾燥する方法等がある。

【0020】前記製造法において粒状マグネタイト粒子を Al 化合物又は Si 化合物若しくは当該両化合物によって被覆する。 Al 化合物としては、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム等が使用できる。 Si 化合物としては、水ガラス、ケイ酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、コロイダルシリカ等が使用できる。

【0021】粒状マグネタイト粒子の被覆方法は、粒状マグネタイト粒子を Al 化合物又は Si 化合物若しくは当該両化合物を含む水溶液に浸漬させる方法、又は、粒状マグネタイト粒子を Al 化合物又は Si 化合物若しくは当該両化合物を含む水溶液に浸漬させた後、酸性水溶液又はアルカリ性水溶液を添加して、 Al の水酸化物、酸化水酸化物の形態又は Si の酸化物、水酸化物の形態で前記粒状マグネタイト粒子の粒子表面に沈着させる方法のいずれの方法でもよいが、後者が好ましい。

【0022】前記製造法における加熱酸化温度は、 $350^\circ C$ 以上 $700^\circ C$ 未満である。 $350^\circ C$ 未満の場合には、粒状マグヘマイト・ヘマタイト複合粒子中のヘマタイト量の生成が不十分となり、保磁力及び残留磁化が低い粒状マグネタイト粒子しか得られない。 $700^\circ C$ 以上の場合にも特定範囲の残留磁化を有する粒状マグネタイト粒子が得られるが、粒子相互間の焼結が生起して樹脂への分散が悪くなる。

【0023】前記製造法においては、必要により $350^\circ C$ 以上 $700^\circ C$ 未満の加熱酸化に先立ってあらかじめ $200^\circ C$ 以上 $350^\circ C$ 未満の温度範囲で加熱酸化することができる。この場合には、粒状マグネタイト粒子の発熱を十分に生起させておくことにより粒状マグヘマイト・ヘマタイト複合粒子への変態時における温度調整が容易となり、粒状マグヘマイト・ヘマタイト複合粒子中のヘマタイト量の制御が容易となり、得られる粒状マグネタイトの残留磁化の制御が容易となる。

【0024】 $200^\circ C$ 未満の場合には、粒状マグネタイト粒子の発熱反応を生起させるのに長時間を要する。粒状マグネタイト粒子の発熱は $350^\circ C$ 未満で十分であり、これ以上の温度にする意味がない。

【0025】本発明における加熱還元温度は $250 \sim 500^\circ C$ である。 $250^\circ C$ 未満の場合には、還元反応の進行が遅く、粒状マグネタイト粒子の生成に長時間を要する。 $500^\circ C$ を越える場合には、還元反応が急激に進行して粒子の変形と、粒子及び粒子相互間の焼結を引き起こしてしまう。

【0026】前述した通り、粒状マグヘマイト・ヘマタイト複合粒子中のヘマタイト量を制御する方法においては、ヘマタイト量に対応した残留磁化を有する粒状マグネタイト粒子が得られるので、粒状マグネタイト粒子の残留磁化を制御しやすいものである。

【0027】今、本発明者が行った数多くの実験例から

5

その一部を抽出して説明すれば、以下の通りである。図1は、水溶液中から生成した3種類のマグネタイト粒子をそれぞれ400~650℃の各温度で加熱酸化して粒状マグヘマイト・ヘマタイト複合粒子とし、次いで、該粒子を還元して得られた粒状マグネタイト粒子の残留磁化と前記粒状マグヘマイト・ヘマタイト複合粒子中のヘマタイト量との関係を示したものである。

【0028】尚、粒状マグヘマイト・ヘマタイト複合粒子中のヘマタイト量は、粒状マグヘマイト・ヘマタイト複合粒子の飽和磁化の測定値を用いて表した。飽和磁化が小さくなる程、非磁性のヘマタイト量が増加していることを意味している。

【0029】図1中、曲線X乃至Zはそれぞれ、粒子表面がA1:O₃換算で0.40重量%のA1の酸化物で被覆されているS1O₂含有型球状マグネタイト粒子粉末(平均粒径0.30μm、0.23重量% S1O₂含有)、粒子表面がS1O₂換算で0.25重量%のS1の酸化物で被覆されている八面体マグネタイト粒子粉末(平均粒径0.35μm)、粒子表面がS1O₂換算で0.54重量%のS1の酸化物とA1:O₃換算で0.34重量%のA1の酸化物で被覆されている八面体マグネタイト粒子粉末(平均粒径0.28μm)である。

【0030】

【作用】本発明において最も重要な点は、残留磁化が12~20emu/gであって、Fe²⁺量が18.5~22.5重量%であり、且つ、粒子表面がS1の酸化物、又はA1の酸化物若しくは当該両酸化物によって被覆されている比表面積が3.5~9.5m²/gの粒状マグネタイト粒子を用いて磁性トナーを製造し、該磁性トナーを用いて画像を形成した場合には、画像品質が精密であり、且つ、正確に読み取ることができる画像を形成することが可能であるという事実である。

【0031】本発明に係る磁性粒子粉末を用いて得られる磁性トナーは、画像品質が精密であり、且つ、正確に読み取ることかできる画像を形成することが可能である理由について、後出比較例に示す通り、本発明者は、残

6

留磁化が特定範囲外の粒状マグネタイト粒子を用いた場合、Fe²⁺量が特定範囲外の粒状マグネタイト粒子を用いた場合、比表面積が特定範囲外の粒状マグネタイト粒子を用いた場合、S1の酸化物又はA1の酸化物若しくは当該両酸化物が粒子表面に存在しない粒状マグネタイト粒子を用いた場合、S1の酸化物又はA1の酸化物若しくは当該両酸化物がマグネタイト粒子の内部に含有されている粒状マグネタイト粒子を用いた場合のいずれの場合にも上記特性を示す磁性トナーが得られないことから、残留磁化、Fe²⁺量、比表面積が特定範囲に制御されており、且つ、粒子表面にS1の酸化物又はA1の酸化物若しくは当該両化合物が存在している為であろうと考えている。

【0032】

【実施例】次に、実施例並びに比較例により、本発明を説明する。尚、前出実験例並びに以下の実施例及び比較例における粒子の形状は電子顕微鏡によって観察したものである。

【0033】粒子粉末の磁気特性は、「振動試料型磁力計VSM-3S-15」(東英工業(株)製)を用いて外部磁場10KOeの下で測定した値である。

【0034】画像品質は、画像濃度及びカブリの程度をマクベス反射濃度計を用いて測定し、相対評価を行うことにより示し、読取りの信頼性はJIS X9002に記載の相対信号レベルを相対評価することにより示した。即ち、相対信号レベルは、MICRテストリーダーを用いて測定した画像の信号レベルと該信号レベルを測定したと同一の画像の公称信号レベルとを比較してその割合で表したものである。信号レベルが公称信号レベルと一致する程、信頼性が優れている。

【0035】<水溶液中からのマグネタイト粒子の生成>Fe²⁺を含む水溶液を用いて酸化反応を行う湿式法により製造した粒状マグネタイト粒子粉末A~Fの諸特性を表1に示した。

【0036】

【表1】

No.	マグネタイト粒子の種類					
	形状	平均粒径 (μm)	比表面積 (m^2/g)	Fe^{2+} 量 (wt%)	残留磁化 (emu/g)	SiO_2 含有量 (wt%)
A	粒状	0.31	3.5	18.2	8.5	—
B	粒状	0.28	5.6	18.0	9.8	—
C	粒状	0.22	7.3	17.9	10.4	—
D	粒状	0.22	7.3	18.3	10.5	0.24
E	粒状	0.15	8.9	15.1	13.2	0.05

【0037】＜水溶液中から生成したマグネタイト粒子の加熱処理＞

実施例1～5

比較例1～2；

実施例1

粒状マグネタイト粒子粉末A 1Kgを10 lの水に添加混合して得られた懸濁液に水酸化ナトリウムを添加してpH11とした後、3号水ガラス（徳山曹達（株）製、Si量は SiO_2 換算で29重量％に該当する。）

17.2g（出発物粒子に対し SiO_2 換算で0.5重量％に該当する。）を添加し、次いで攪拌、混合した後、硫酸を添加してpH9に調整し、前記粒状マグネタイト粒子の表面に SiO_2 被膜を析出させた黒色沈澱粒子を得た。

【0038】上記黒色沈澱粒子を含む懸濁液を常法により濾過、水洗、乾燥した。得られた黒色粒子表面に存在している SiO_2 量は、蛍光X線分析の結果、 SiO_2 換算で0.25重量％であった。

【0039】上記粒子表面が SiO_2 で被覆されている粒状マグネタイト粒子粉末1Kgを3 lの一端開放型レトルト容器中に投入し、駆動回転させながら空気を毎分5 lの割合で通気し、300℃で60分間加熱した後更に390℃で90分間加熱酸化して粒状マグヘマイト・ヘマタイト複合粒子粉末とした。

【0040】上記粒状マグヘマイト・ヘマタイト複合粒子粉末の一部を取り出し、飽和磁化を測定した結果、63.2 emu/g であった。

【0041】次に、レトルト内を N_2 ガスで置換した後、通気ガスを毎分2 lの H_2 ガスに切換え、340

℃の温度で150分間加熱還元して粒状マグネタイト粒子粉末を得た。

【0042】得られた粒状マグネタイト粒子粉末は、電子顕微鏡観察の結果、出発物粒子であるマグネタイト粒子の粒子形態を継承し、粒子一個一個がバラバラに独立したものであった。残留磁化 σ_r は13.5 emu/g であって、 Fe^{2+} 量は21.2重量％、BET比表面積は4.1 m^2/g であった。

【0043】実施例2

粒状マグネタイト粒子粉末C 1Kgを10 lの水に添加混合して得られた懸濁液に水酸化ナトリウムを添加してpH9とした後、3号水ガラス（徳山曹達（株）製、Si量は SiO_2 換算で29重量％に該当する。）

17.2g（出発物粒子に対し SiO_2 換算で0.5重量％に該当する。）及び硫酸アルミニウム（米山薬品工業（株）製、Al量は Al_2O_3 換算で30重量％に該当する。）10.0g（出発物粒子に対し Al_2O_3 換算で0.3重量％に該当する。）を添加し、次いで、攪拌、混合した後、硫酸を添加してpH7に調整し、前記粒状マグネタイト粒子の表面に水酸化アルミニウムと SiO_2 を析出させた黒色沈澱粒子を得た。

【0044】上記黒色沈澱粒子を含む懸濁液を常法により濾過、水洗、乾燥した。得られた黒色粒子表面に存在しているSi量及びAl量は、蛍光X線分析の結果、 SiO_2 換算で0.50重量％、 Al_2O_3 換算で0.20重量％であった。

【0045】上記粒子表面が SiO_2 及び Al_2O_3 で被覆されている粒状マグネタイト粒子粉末1Kgを3 lの一端開放型レトルト容器中に投入し、駆動回転さ

9

せながら空気を毎分5 lの割合で通気し、300℃で60分間加熱した後、更に530℃で90分間加熱酸化して粒状マグヘマイト・ヘマタイト複合粒子粉末とした。

【0046】上記粒状マグヘマイト・ヘマタイト複合粒子粉末の一部を取り出し、飽和磁化を測定した結果、21.5 emu/gであった。

【0047】次に、レトルト内をN₂ガスで置換した後、通気ガスを毎分5 lのH₂ガスに切換え、310℃の温度で220分間加熱還元して粒状マグネタイト粒子粉末を得た。

【0048】得られた粒状マグネタイト粒子粉末は、電子顕微鏡観察の結果、平均径0.27 μmであり、出発物粒子であるマグネタイト粒子の粒子形態を継承し、粒子一個一個バラバラに独立したものであった。残留磁化σ_rは14.5 emu/g、Fe²⁺量は19.8重量%、BET比表面積は8.4 m²/gであった。

【0049】実施例3

実施例2と同様にして得られた粒子表面がAlの酸化物及びSiの酸化物で被覆されている粒状マグネタイト粒子粉末C 1 Kgを3 lの一端開放型レトルト容器中に投入し、駆動回転されながら空気を毎分5 lの割合で通気し、300℃で60分間加熱し、更に560℃で90分間加熱酸化して粒状マグヘマイト・ヘマタイト複

10

合粒子粉末とした。上記粒状マグヘマイト・ヘマタイト複合粒子粉末の一部を取り出し、飽和磁化を測定した結果、10.8 emu/gであった。

【0050】次に、レトルト内をN₂ガスで置換した後、通気ガスを毎分5 lのH₂ガスに切換え、320℃の温度で190分間加熱還元して粒状マグネタイト粒子粉末を得た。

【0051】得られた粒状マグネタイト粒子粉末は、電子顕微鏡観察の結果、平均径0.28 μmであり、出発物粒子であるマグネタイト粒子の粒子形態を継承し、粒子一個一個バラバラに独立したものであった。また、磁気測定の結果、残留磁化σ_rは16.3 emu/g、Fe²⁺量は20.7重量%、BET比表面積は8.1 m²/gであった。

【0052】実施例4～5、比較例1～2

粒状マグネタイト粒子の種類、被覆物質の種類及び量、加熱酸化処理の酸化温度及び酸化時間並びに粒状マグネタイト粒子の製造時における還元温度及び還元時間を種々変化された以外は、実施例1と同様にして粒状マグネタイト粒子粉末を得た。この時の主要製造条件及び諸特性を表2に示す。

【0053】

【表2】

実施例 比較例	出発 粒子	液 體 処 理		粒状マグネタイト粒子の製造							粒状マグネタイト 粒子の製造		粒 状 マ グ ネ タ イ ト 粒 子																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
				粒状マグネタイト 粒子の製造																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
		濃 度 (%)	前 段 加 熱 (分)	加 熱 温 度 (℃)	酸 化 時 間 (分)	酸 化 時 間 (分)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)	酸 化 温 度 (℃)

【0054】＜磁性トナーの製造＞

使用例1～10

使用例1

実施例4で得られた粒状マグネタイト粒子粉末70重量部、スチレンアクリル樹脂100重量部、負帯電性制御剤0.5重量部、低分子量ポリプロピレン3重量部を混練機で140℃、15分間混練した後、冷却した混練物を粗粉碎、微粉碎した。更に、この微粉碎物を風力分級

して磁性トナーを得た。これにコロイダルシリカを外添し、負帯電性磁性現像剤とした。この現像剤を用いてヒューレットパッカード社製レーザージェットIIIに入れ、画像出しを行った。画像は黒色で画像濃度が高くかぶりがなく、しかも定着性に優れたものであった。また、MICR出力も十分に読取りの信頼性も十分であった。

【0055】使用例2～10

磁性粒子粉末の種類を種々変化された以外は、使用例1と同様にして負帯電性磁性現像剤を得た。この負帯電性磁性現像剤を用いて使用例1と同様にして画像出しを行った。画像特性及びMICR特性を表3に示す。尚、使用例8の粒状マグネタイト粒子粉末Eは商品名マビコ・ブラック（シティーズ・サービス社製）であり、使用例10の針状マグネタイト粒子粉末Fは商品名MTA-7*

*40（戸田工業（株）製）（長軸0.40 μ m、軸比（長軸径/短軸径）=6.7、比表面積19.9m²/g、Fe²⁺量14.0重量%、残留磁化31.4emu/g、SiO₂表面処理量0.33重量%）である。

【0056】

【表3】

評 価	1. かなり悪い	2. 悪い	3. 使用可	4. 良い	5. 大変良い
-----	----------	-------	--------	-------	---------

使用例	マグネタイト粒子		画 像 特 性				MICR特性	
	種 類	ザザイ含有量 (重量部)	定着性	色 味	濃 度	かぶり	出 力	信頼性
使用例1	実施例4	70	5	黒	5	5	3	3
" 2	" 5	70	5	黒	5	5	5	5
" 3	" 3	85	5	黒	5	5	5	5
" 4	" 2	105	4	黒	4	5	5	5
" 5	" 1	125	4	黒	3	4	4	4
" 6	比較例1	105	4	黒	4	2	4	2
" 7	" 2	70	5	黒	5	5	2(出力過剰)	2
" 8	粒状マグネタイトE	125	3	赤味粉々黒	3	5	2(出力不足)	2
" 9	粒状マグネタイトB	155	3	赤味粉々黒	3	5	2(出力不足)	2
" 10	針状マグネタイトF	45	3	赤味粉々黒	2	2	1(出力不足)	1

【0057】

【発明の効果】本発明に係る磁性粒子粉末は、残留磁化が12~20emu/gであって、Fe²⁺量が18.5~22.5重量%であり、且つ、粒子表面がSiの酸化物又はAl酸化物若しくは当該両酸化物によって被覆さ

れている比表面積が3.5~9.5m²/gの粒状マグネタイト粒子であり、該粒状マグネタイト粒子を用いて得られた磁性トナーは画像品質が精密であり、且つ、正確に読み取ることができる画像出しが可能であるから、磁気画像文字認識に用いる磁性トナー用磁性粒子粉末と

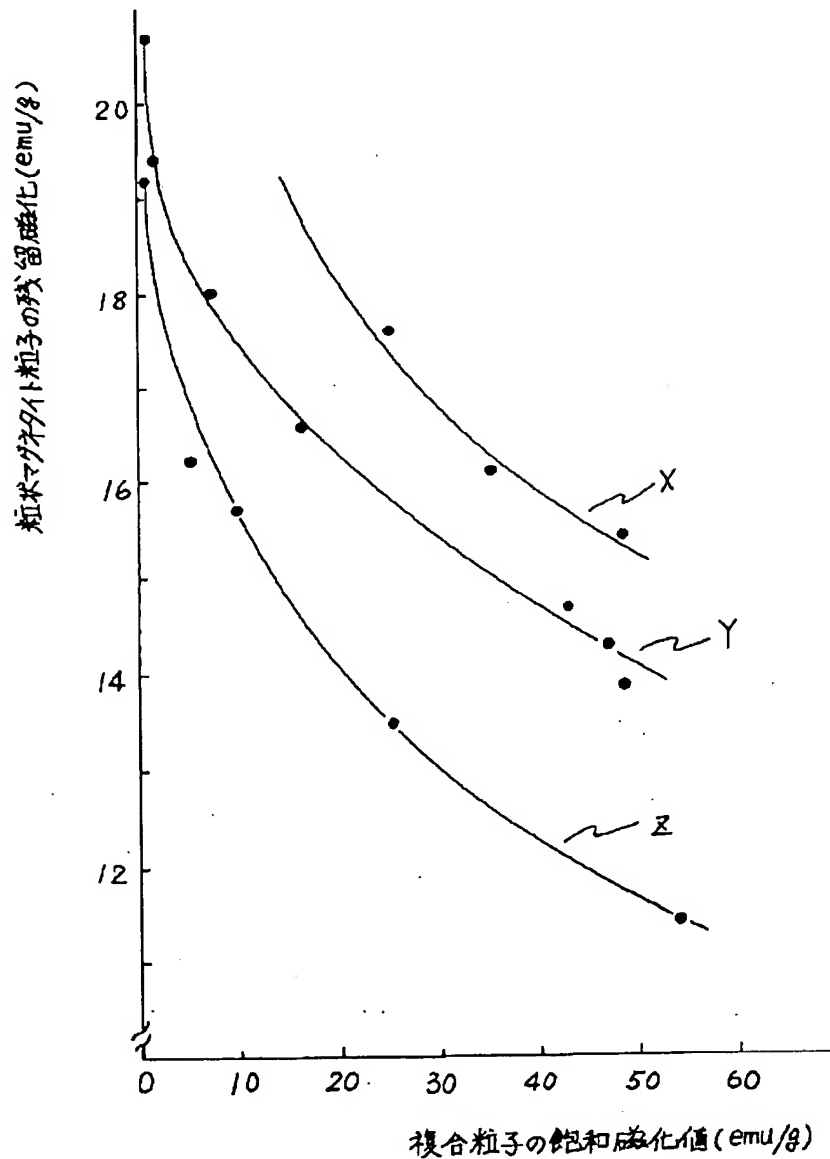
して好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】粒状マグヘマイト・ヘマタイト複合粒子中のヘマタイト量を種々変化させることにより得られた粒状マ

グネタイト粒子の残留磁化と粒状マグヘマイト・ヘマタイト複合粒子中のヘマタイト量との関係を示したものである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 三沢 浩光
広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸
田工業株式会社創造センター内

(72)発明者 栗田 栄一
広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸
田工業株式会社創造センター内

(10)

特開平5-281778

(72)発明者 藤井 泰彦

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸

田工業株式会社創造センター内